11) Veröffentlichungsnummer:

0 196 026

٠	_

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

- (2) Anmeldenummer: 86103889.1
- 2 Anmeldetag: 21.03.86

(9) Int. Cl.4: **C 07 F 9/53,** C 07 F 9/30, C 07 F 9/65, A 01 N 57/18

30 Priorität: 28.03.85 DE 3511198

- 7) Anmelder: HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT, Postfach 80 03 20, D-6230 Frankfurt am Main 80 (DE)
- (3) Veröffentlichungstag der Anmeldung: 01.10.86 Patentblatt 86/40
- Erfinder: Löher, Heinz Josef, Dr., Geisenheimer Strasse 88, D-6000 Frankfurt am Main 71 (DE) Erfinder: Bauer, Klaus, Dr., Kolpingstrasse 7, D-6054 Rodgau (DE) Erfinder: Bieringer, Hermann, Dr., Eichenweg 26, D-6239 Eppstein/Taunus (DE)
- Benannte Vertragsstaaten: CH DE FR GB IT LI
- Phosphorhaltige funktionelle Essigsäurederivate, Verfahren zu Ihrer Herstellung und sie enthaltende herbizide, wachstumsregulierende Mittel.
- (5) Verbindungen der Formel

(1)

worin R_1 und R_2 Alkyl, OH, CF $_3$, oder Cyanethyl, A vorzugsweise -COOH, R_3 u.a. Alkoxycarbonylalkoxy, hõhermolekulares (> C $_{12}$)Alkoxy, Alkylcarbonylalkoxy oder Nitrobenzyl bedeuten, sind wertvolle Herbizide und Wachstumsregulatoren.

BEST AVAILABLE COPY

Phosphorhaltige funktionelle Essigsäurederivate, Verfahren zu ihrer Herstellung und sie enthaltende herbizide, wachstumsregulierende Mittel

In der japanischen Anmeldung 54.089027 wird das Phosphoroglycin der Formel $(HO)_2P(0)CH(NH_2))COOH$ als Verbindung mit herbiziden Eigenschaften beschrieben. Ferner sind aus der DE-OS 32 38 958 zahlreiche Derivate der Dimethylphosphinoylhydroxyessigsäure $(CH_3)_2P(0)CH(OH)COOH$ und verwandter Verbindungen bekannt.

Es wurde nun gefunden, daß zahlreiche weitere phosphorhaltige funktionelle Derivate der Essigsäure eine ausgezeich-10 nete herbizide und wachstumsregulierende Wirkung besitzen.

Gegenstand der Erfindung sind daher Verbindungen der allgemeinen Formel I

 $\begin{array}{c}
R_1 & 0 & 0 \\
P-A-C-R_3 & I
\end{array}$

worin

20

5

- R₁ und R₂ unabhängig voneinander (C₁-C₄)-Alkyl, OH, CF₃ oder Cyanethyl,
- A die Gruppen -CO-, -CHOH, -CHOR₆, -CHOCONR₇R₈, -CHNHR₉, oder -CHOCOR₁₀,
- R₃ XCR₁₁R₁₂CXR₁₃, -X(C₁₃-C₁₈)-Alkyl, -X(C₁-C₁₇)-Alkylcarbonyl-(C₁-C₁₇)alkyl, Nitrobenzyloxy, einen Rest der Formel

 $-X-(C_1-C_{17}) \text{ alkylen-CO-} \underset{R_{\delta}}{ }$

sowie, falls A = -CHOCOR₁₀, auch -OH, -SH; $(C_1-C_{12}) - \text{Alkoxy}, \ (C_3-C_8) - \text{Cycloalkoxy}, \ (C_3-C_6) - \text{Alkenyloxy},$ 30 $(C_3-C_6) - \text{Alkinyloxy}, \ \text{Phenoxy oder Benzyloxy}, \ \text{wobei die}$ genannten Gruppen ihrerseits durch OH, Halogen, CF₃, $(C_1-C_4) - \text{Alkyl oder } (C_1-C_4) - \text{Alkoxy substituiert sein können};$

5

10

15

 (C_1-C_6) -Alkylthio, (C_3-C_8) -Cycloalkylthio, (C_3-C_6) -Alkenylthio, (C3-C6)-Alkinylthio, Phenylthio oder Benzylthio, wobei die genannten Gruppen ihrerseits durch Halogen, CF_3 , (C_1-C_4) -Alkyl oder (C_1-C_4) -Alkoxy substituiert sein können;

Amino, Hydroxylamino; (C_1-C_4) -Alkylamino, O- (C_1-C_4) -Alkylhydroxylamino, Di- (C_1-C_4) -alkylamino, Anilino, Phenyl- (C_1-C_4) -alkylamino, Diphenyl- (C_1-C_4) -alkylamino, N-Phenyl-N- (C_1-C_4) -alkylamino, N-Phenyl-N-(C3-C6)-alkenylamino oder N-Phenyl-N-(C3-C6)-alkinylamino, wobei die genannten Gruppen ihrerseits durch OH, Halogen, (C_1-C_4) -Alkyl oder (C_1-C_4) -Alkoxy substituiert sein können;

Hydrazino, $B-(C_1-C_4)$ -Alkylhydrazino, $B,B-Di-(C_1-C_4)$ alkylhydrazino, Piperidino, Pyrrolidino, Morpholino, 2,6-Dimethylmorpholino oder einen Rest der Formel

$$-O-N=C < Alkyl(C1-C4) oder -O-N (CH2)4-6$$

$$Alkyl(C1-C4)$$

 R_4 H, OH, SH, Halogen, (C_1-C_4) -Alkyl, (C_1-C_4) -Alkoxy, Allyloxy, Proparglyoxy, Phenoxy, Benzyloxy, Formyl, CF_3 , NO_2 , $Di-(C_1-C_4)$ -alkoxymethyl, $Di-(C_1-C_4)$ -alkylthiomethyl oder (C₁-C₄)Alkoxycarbonyl,

R₅ H, Halogen, (C₁-C₄)-Alkoxy oder NO₂, R₆ (C₁-C₁₂)-Alkyl, Benzyl, Phenyl, Halogenbenzyl, Halogenphenyl, Allyl, Propargyl, CF3 oder Tetrahydropyranyl, R_7, R_8 unabhängig voneinander H, (C_1-C_{12}) -Alkyl, (C_3-C_8) -Cycloalkyl, (C3-C6)-Alkenyl, (C3-C6)-Alkinyl, Phenyl,

Benzyl, Benzoyl, Phenoxysulfonyl, (C1-C12)-Alkylsulfonyl, (C3-C6)-Alkenylsulfonyl oder Phenylsulfonyl, wobei die genannten Gruppen ihrerseits durch Halogen, CF3, CN, (C_1-C_4) -Alkoxy oder (C_1-C_4) -Alkoxycarbonyl substituiert sein können,

R₉ Wasserstoff, (C_1-C_6) -Alkyl, (C_3-C_6) -Alkenyl, (C_3-C_6) -Alkinyl, (C_1-C_4) -Acyl, Halogen- (C_1-C_4) -acyl oder Benzoyl,

R₁₀ (C₁-C₁₈)-Alkyl, (C₃-C₆)-Cycloalkyl, Allyl, Propargyl, Phenyl, Benzyl, Mono- oder Dihalogenbenzyl, Aminomethyl,

- 5 R_{11} , R_{12} unabhängig voneinander H, (C_1-C_4) -Alkyl, (C_1-C_4) -Alkoxy, Phenyl oder Benzyl,
- R₁₃ OH, SH;

 (C₁-C₁₈)-Alkoxy, (C₃-C₈)-Cycloalkoxy, (C₃-C₁₈)-Alkenyl
 oxy, (C₃-C₆)-Alkinyloxy, Phenoxy oder Benzyloxy,

 wobei die genannten Gruppen ihrerseits durch OH, Halogen, CF₃, NO₂, (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy oder

 Phenyloxy substituiert sein können;
- (C₁-C₄) Alkoxycarbonyl-(C₁-C₄) alkoxy, (C₁-C₄) Alkoxycarbonyl-benzyloxy, Benzyloxycarbonyl-benzyloxy;
 Methylthio-(C₁-C₄)-alkyl, Methylsulfinyl-(C₁-C₄)-alkyl,
 Methylsulfonyl-(C₁-C₄)-alkyl; (C₁-C₁₈)-Alkylthio,
 C₃-C₈)-Cycloalkylthio, (C₃-C₁₈)-Alkenylthio, (C₃-C₆)Alkinylthio, Phenylthio oder Benzylthio, wobei die genannten Gruppen ihrerseits durch Halogen, CF₃, (C₁-C₄)Alkyl oder (C₁-C₄)-Alkoxy substituiert sein können;

Amino, Hydroxylamino;

35

(C₁-C₁₂)Alkylamino, O-(C₁-C₄)-Alkylhydroxylamino, Di(C₁-C₁₀)-Alkylamino, Anilino, Phenyl-(C₁-C₄)alkyl)amino,
Di/phenyl-(C₁-C₄)-alkyl/amino, N-Phenyl-N-(C₁-C₄)-alkylamino, N-Phenyl-N-(C₃-C₆)-alkenylamino oder N-PhenylN-(C₃-C₆)-alkinylamino, wobei die genannten Gruppen
ihrerseits durch OH, Halogen, (C₁-C₄)-Alkyl oder (C₁C₄)-Alkoxy substituiert sein können;

Hydrazino, β -(C_1 - C_4)-Alkyl-hydrazino, β , β -Di-(C_1 - C_4)-alkylhydrazino, Piperidino, Pyrrolidino, Morpholino, 2,6-Dimethylmorpholino oder einen Rest der Formel

$$-O-N=C < Alkyl(C_1-C_4) Alkyl(C_1-C_4)$$
 Sowie

X 0 oder S bedeuten sowie deren Salze mit Basen oder Säuren.

Im vorstehenden bedeutet "Hal" bzw. "Halogen" vorzugs-weise Chlor oder Brom. Die für R_{13} genannten aliphatischen Gruppen sind, sofern sie substituiert sind, vorzugsweise einmal durch Hydroxy, (C_1-C_4) -Alkoxy oder Halogen, insbesondere Chlor substituiert. Die aromatischen Gruppen können ein- bis dreimal substituiert sein, vorzugsweise durch Halogen, insbesondere durch Chlor, CF_3 , (C_1-C_2) -Alkyl oder (C_1-C_2) -Alkoxy.

Falls einer der Reste R₁, R₂ bzw. R₁₃ -OH oder falls R₁₃ -SH bedeutet, sind die Verbindungen der Formel I auch zur Salzbildung mit anorganischen und organischen Basen befähigt. Als Basenkationen kommen z.B. Na⁺, K⁺, NH₄⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Zn²⁺, Cu²⁺, Fe⁺², Ni²⁺, (C₁-C₄)-Alkyl-NH₃⁺, Di-(C₁-C₄)-alkyl-NH₂⁺, Tri-(C₁-C₄)-alkyl-NH₃⁺, oder (HOCH₂CH₂)₃NH⁺ in Betracht.

20

. 35

Verbindungen der allgemeinen Formel I, welche in den Resten A und R₃ eines oder mehrere asymmetrische Kohlenstoffatome enthalten, oder einen asymmetrischen Phosphor enthalten, liegen in enantiomeren oder diastereomeren Formen vor. Im allgemeinen werden die entsprechenden erfindungsgemäßen Verbindungen als Racemate oder als Diastereomerengemische erhalten. Falls erwünscht, können die üblichen Techniken zur Trennung dieser Gemische in die sterisch einheitlichen Bestandteile angewendet werden. Auch durch Verwendung von sterisch einheitlichen Ausgangsmaterialien ist eine Reindarstellung der optischen Isomeren möglich.

Bevorzugt sind Verbindungen, in denen R₁ und R₂ CH₃ oder auch C₂H₅; A= CHOH oder CHOCOR₁₀ und R₃= OCH₂COR₁₃, -OCH(CH₃)COR₁₃ oder Nitrobenzyloxy bedeuten und R₁₃ die angegebenen Bedeutungen hat.

Besonders bevorzugt sind Verbindungen mit R_1 und R_2 = CH_3 , A = CHOH, R_3 = OCH_2COR_{13} , $OCH(CH_3)COR_{13}$ oder Nitrobenzyloxy und R_{13} = $(C_1-C_{18})Alkoxy$, Allyloxy, Propinyloxy, $(C_1-C_4)-Halogenalkoxy$, $(C_1-C_4)Alkoxycarbonyl-(C_1-C_4)alkoxy$, Benzyl-oxy, $(C_1-C_4)Alkoxycarbonyl-benzyloxy$, Benzyloxy, Benzyloxy

Verbindungen der Formel Imit $R_3 = -XCR_{11}R_{12}CXR_{13}$ erhält man, 10 indem man Verbindungen der allgemeinen Formel II

15

mit Halogen(thio)-carbonsäuren bzw. -estern der Formel III

20 oder Hydroxy(thio)-carbonsäure(estern) bzw. Mercapto(thio)-carbonsäure(estern) der Formel IV

umsetzt.

- Weitere Verbindungen I mit R₃= X-Alkyl, X-Alkylcarbonylalkyl, X-Phenylcarbonylalkyl oder Nitrobenzyloxy werden in analoger Weise wie die Verbindungen der DE-OS 32 38 958 hergestellt.
- Die so erhaltenen Verbindungen der Formel I können ggf.
 durch Alkylierung, Halogenierung, Benzylierung, Oxidation,
 Acrylierung, Aminierung oder Hydrierung in andere Verbindungen der Formel I umgewandelt werden. Ggf. in Position R₁₃
 befindliche Alkoxygruppe können verseift bzw. Säuren in ihre
 35 Salze überführt werden.

Die Umsetzungen können mit oder ohne Lösungsmittelzusatz bei Temperaturen von 20° - 100°C durchgeführt werden; als Lösungsmittel kommen ggf. inerte Solventien wie Dioxan, Tetrahydrofuran, Acetonitril, Dimethoxyethan, Dichlormethan Toluol oder Dimethylformamid in Frage.

In manchen Fällen ist es angebracht, die Umsetzung durch

Zugabe von Basen zu beschleunigen. Als solche eignen sich
Alkalihydroxide oder -alkoholate wie NaOH, KOH oder NaOCH

K-tert. butylat oder auch tertiäre Stickstoffbasen wie
Triethylamin oder Methyldiisopropylamin; außerdem Fluoride
wie KF, CsF oder NaF.

10

Die Ausgangsstoffe der Formeln II und V erhält man z.B. nach der in DE-OS 3238958 angegebenen Verfahren. Die Ausgangsstoffe der Formeln III, IV und VI sind literaturbekannt oder lassen sich nach literaturbekannten Verfahren benstellen

15 herstellen.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen besitzen eine ausgezeichnete und sehr breite herbizide Wirkung gegen ein breites Spektrum annueller sowie perennierender Ungräser und Un20 kräuter an Wegrändern, in Industrieanlagen oder Eisenbahnanlagen. Gegenstand der Erfindung sind daher auch herbizide Mittel, die die Verbindungen der Formel I enthalten, und deren Verwendung zur Bekämpfung von unerwünschtem Pflanzenwuchs.

25

Die Wirkstoffe eignen sich sowohl zur Anwendung in der Landwirtschaft als auch zur Unkrautbekämpfung. Ein Einsatz in ein- oder mehrjährigen landwirtschaftlichen Kulturen ist möglich, sofern durch die Art der Applikation und/oder 30 das Alter der Kulturpflanzen sichergestellt wird, daß die Kulturpflanzen bzw. ihre empfindlichen grünen Teile keinen Schaden leiden. Beispiele für eine derartige Einsatzmöglichkeit sind Plantagen, Baumkulturen, Rebanlagen etc.

35 Da eine Anwendung der neuen Verbindungen in Nutzkulturen vor dem Auflaufen den Kulturpflanzen nur geringen oder

keinen Schaden zufügt, kann man sie gegen Unkräuter noch vor dem Auflaufen der Saat bzw. vor der Aussaat oder nach der Ernte anwenden.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen sind aber auch gegen bei der Ernte störenden Pflanzenwuchs der Nutzpflanze (z.B. Baumwolle, Kartoffel) selbst einsetzbar.

In Abhängigkeit von der angewendeten Dosis sind mit den neuen Verbindungen auch typische wachstumsregulierende Effekte erzielbar; so können beispielsweise der Wuchs der Pflanzen, aber auch der Gehalt an erwünschten Pflanzeninhaltsstoffen beeinflußt werden. Damit eignen sich die Verbindungen als Wachstumsregulatoren in Nutzpflanzenkulturen wie z.B. Getreide, Mais, Zuckerrohr, Tabak, Reis und Sorghum. Andererseits lassen sich auch Pflanzenbestände regulieren, etwa Kulturrasen, oder auch Pflanzengemeinschaften an Wege- und Straßenrändern sowie Zierpflanzen.

Durch Anwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen wird das vegetative Wachstum bei einer Vielzahl von mono- und dikotylen Pflanzen gehemmt und als Folge davon u.a. der Kohlehydratanteil in den Pflanzen oder deren Früchten erhöht. Die Folge davon ist vielfach eine positive Beein
25 flussung des Gehalts an erwünschten Pflanzeninhaltsstoffen wie Proteinen oder Kohlehydraten (Stärke, Zucker).

Beispielsweise wird bei Zuckerrohr und Zuckerrüben der Saccharosegehalt, bei Obst und Weintrauben der Fruchtzucker30 gehalt erhöht; bei anderen Pflanzen wie Kartoffeln, Mais, Hirse (Sorghum) und Grünfutter (Klee, Luzerne) nimmt der Stärkegehalt zu. Die damit erzielten Vorteile sind offenkundig und bedürfen keiner Erläuterung.

35 Die Anwendung erfolgt etwa eine Woche bis 5 Monate vor der Ernte. Nach Ablauf dieser Zeit hat der durch die Wirkstoffe hervorgerufene Reifungsgrad und damit auch der Kohlehydrat-

gehalt ein Maximum erreicht. Allgemein ist zu beachten, daß bei den Kulturen die Wachstumsgeschwindigkeit und Vegetationsdauer innerhalb beträchtlicher Grenzen variieren kann. Zuckerrohr z.B. benötigt je nach Standort und Klima 1 - 3

Jahre bis zur Erntereife. Entsprechend muß auch der Anwendungszeitpunkt variiert werden. Bei Zuckerrohr kann dieser z.B. 1 bis 13 Wochen vor der Ernte liegen.

Die Mittel können als Spritzpulver, emulgierbare Konzentrate, versprühbare Lösungen, Stäubemittel, Beizmittel,
Dispersionen, Granulate oder Mikrogranulate in den üblichen
Zubereitungen angewendet werden.

Spritzpulver sind in Wasser gleichmäßig dispergierbare

Präparate, die neben dem Wirkstoff außer gegebenenfalls
einem Verdünnungs- oder Intertstoff noch Netzmittel, z.B.
polyoxethylierte Fettalkohole, Alkyl- oder Alkylphenylsulfonate und Dispergiermittel, z.B. ligninsulfonsaures Natrium, 2,2'-dinaphthylmethan-6,6'-disulfonsaures Natrium,
dibutylnaphthalinsulfonsaures Natrium oder auch oleoylmethyltaurinsaures Natrium enthalten. Die Herstellung erfolgt in üblicher Weise, z.B. durch Mahlen und Vermischen
der Komponenten.

25 Emulgierbare Konzentrate können z.B. durch Auflösen des Wirkstoffes in einem inerten organischen Lösungsmittel, z.B. Butanol, Cyclohexanon, Dimethylformamid, Xylol oder auch höhersiedenden Aromaten oder Kohlenwasserstoffen unter Zusatz von einem oder mehreren Emulgatoren hergestellt werden. Bei flüssigen Wirkstoffen kann der Lösungsmittelanteil auch ganz oder teilweise entfallen. Als Emulgatoren können beispielsweise verwendet werden: Alkylarylsulfonsaure Calciumsalze wie Ca-dodecylenzolsulfonat oder nichtionische Emulgatoren wie Fettsäurepolyglykolester, Alkylarylpolyglykolether, Fettalkoholpolyglykolether, Propylenoxid-Ethylenoxid-Kondensationsprodukte, Fettalkohol-Pro-

pylenoxid-Ethylenoxid-Kondensationsprodukte, Alkylpolygly-kolether, Sorbitanfettsäureester, Polyoxethylensorbitanfettsäureester.

- 5 Sträubemittel kann man durch Vermahlen des Wirkstoffes mit fein verteilten, festen Stoffen, z.B. Talkum, natürlichen Tonen wie Kaolin, Bentonit, Pyrophillit oder Diatomeenerde erhalten.
- 10 Granulate können entweder durch Verdüsen des Wirkstoffes auf adsorptionsfähiges, granuliertes Inertmaterial hergestellt werden oder durch Aufbringen von Wirkstoffkonzentrationen mittels Bindemitteln, z.B. Polyvinylalkohol, polyacrylsaurem Natrium oder auch Mineralölen auf die Oberfläche von Trägerstoffen wie Sand, Kaolinite oder von granuliertem Inertmaterial. Auch können geeignete Wirkstoffe in der für die Herstellung von Düngemittelgranulaten üblichen Weise, gewünschtenfalls in Mischung mit Düngemitteln, granuliert werden.

20

In Spritzpulvern beträgt die Wirkstoffkonzentration z.B. etwa 10 bis 90 Gew.-% der Rest zu 100 Gew.-% besteht aus üblichen Formulierungsbestandteilen. Bei emulgierbaren Konzentraten kann die Wirkstoffkonzentration etwa 10 bis 80 Gew.-% betragen. Staubförmige Formulierungen enthalten meistens 5 bis 20 Gew.-% an Wirkstoff, versprühbare Lösungen etwa 2 bis 20 Gew.-%. Bei Granulaten hängt der Wirkstoffgehalt zum Teil davon ab, ob die wirksame Verbindung flüssig oder fest vorliegt und welche Granulierhilfsmittel, 30 Füllstoffe usw. verwendet werden.

Daneben erhalten die genannten Wirkstofformulierungen gegebenenfalls die jeweils üblichen Haft-, Netz-, Dispergier-Emulgier-, Pentrations-, Lösungsmittel, Füll- oder Trägerstoffe. Zur Anwendung werden die in handelsüblicher Form vorliegenden Konzentrate gegebenenfalls in üblicher Weise verdünnt,
z.B. bei Spritzpulvern, emulgierbaren Konzentraten, Dispersionen und teilweise auch bei Mikrogranulaten mittels
Wasser. Staubförmige und granulierte Zubereitungen sowie
versprühbare Lösungen werden vor der Anwendung üblicherweise nicht mehr mit weiteren inerten Stoffen verdünnt.

Auch Mischungen oder Mischformulierungen mit anderen Wirkstoffen, wie z.B. Insektiziden, Akariziden, Herbiziden,
Düngemittel, Wachstumsregulatoren oder Fungiziden sind
gegebenenfalls möglich. Insbesondere bei Mischungen mit
Fungiziden können teilweise auch synergistische Wirkungssteigerungen erzielt werden.

Die Anwendungskonzentrationen können je nach Verwendungszeich und Anwendungszeitpunkt innerhalb weiter Grenzen variieren. Für die Verwendung als Herbizide kommen Konzentrationen zwischen 0,3 und 10, vorzugsweise 0,5 - 3 kg/ha in Betracht. Bei Verwendung als Wachstumsregulatoren sind die Anwendungskonzentrationen naturgemäß niedriger und liegen bei ca. 0,1 - 2 kg/ha, wobei je nach Pflanzenart die erforderliche Konzentration stark schwanken kann.

25 Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele erläutert:

Beispiel 1

2-Dimethylphosphinoyl-2-hydroxyessigsäurephenacylester

6,38 g (0,1 mol) Kaliumfluorid, 9,95 g (0,06 mol)
-Bromacetophenon und 7,6 g (0,05 mol) 2-Dimethylphosphinoyl-2-hydroxyessigsäure werden in 250 ml Dimethylformamid gelöst und 4 h bei 65°C gerührt, DMF wird abdestilliert und der Rückstand wird mit CH₂Cl₂ ausgerührt.
Ausbeute 8,5 g (63 %), Fp. 147°C

In analoger Weise erhält man die folgenden Verbindungen:

Tabelle 1

Bsp. Nr	• R ₁	R ₂	A	R ₃ Fp.	[°C]
2	CH ₃	CH_z	СНОН	-OCH ₂ C ₆ H ₄ NO ₂ (p)	121
3	"	"	11	-OCH ₂ C ₆ H ₄ NO ₂ (o)	
3	77	11	11	$-OCH_2^2C_6H_4^4NO_2^2(m)$	
5	CH ₃	CH ₃	CHOH	-OCH2COC6H4Br(p)	163
6	117	"	11	-OCH_COC_H_Br(o)	
7.	11	Ħ	11	-OCH2COC6H4Br(m)	
8	11	.11	11	-och coon	0el
9	11	\$1	11	-OCHCOOCH_	115
10	11	9t	11	-OCHCOOC_H_	107
11	71	97	11	-OCHCOOC_H_(n)	82
12	11	11	18	$-00H_{2}^{2}-000C_{6}H_{13}(n)$	65-7
13	*1	st	11	$-00H_2^2-000C_7H_{15}^7(n)$	72
14	11	11	11	-OCH ₂ -COOC ₁₀ H ₂₁ (n)	76–8
15	11	11	11	-OCH ₂ -COOC ₁₂ H ₂₅ (n)	88-90
16	31	11		-OCH ₂ -COOC ₁₈ H ₃₇ (n)	98-100

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Bsp. Nr	. R ₁	R ₂	Α .	R ₃ Fp. [°C]	
17	сн3	-сн ₃	ĈHOH	-OCH ₂ -COOC ₁₈ H ₃₅ (n) Oel (Oley1)	
18	11	11	11	-OCH2-COOCH2-CH(CH3)-C2H5 Oel	
19	11	tf	11	-OCH ₂ -COOC ₄ H ₉ (tert.) 118	;
20	. 11	tt	tt	-OCHCOO-Cyclohexyl Oel	,
21	tt	11	11	-OCH ₂ -COOC ₆ H _{1O} CH ₃ (o) 130	- 4
22	11	11	11	-OCH ₂ -COO-Cyclopropyl Oel	
23	11	11	31	-0CH ₂ -COO-CH ₂ C≡CH 0e1	
24	11	11	Ħ	-OCHCOOCH_CH_Br Oel	
25	11	11	स	-OCH_COOCH_CH_CH_Br Oel	
26	11	11		-ОСН ₂ -СОО-СН-СН ₂ 0el	•
		•		CH ₃ CH ₃	
27	11	11	11	-осн ₂ -соосн-соос ₂ н _{5.} ое1	•
28	11	17	. 11	-осн ₂ соо-сн-соос ₂ н ₅ 0e1	•
29	11	11 .	11	-осн ₂ сооснсоосн ₂ с ₆ н ₅ оел	-
30	tf	11	11	-OCH ₂ -COOCH ₂ C ₆ H ₅ 95	
31	11	11	11	-OCH ₂ -COOCH ₂ C ₆ H ₄ CF ₃ (p)	
3 2	11	11	II ·	-OCH ₂ -COOCH ₂ C ₆ H ₄ CF ₃ (o)	
33	11	11	11	-OCH ₂ -COOCH ₂ C ₆ H ₄ CF ₄ (m)	
34	11	11	11	-OCH ₂ -COOCH ₂ C ₆ H ₄ NO ₂ (р) 14	7
35	11	t1	11	-OCH ₂ -COOCH ₂ C ₆ H ₄ NO ₂ (o)	
36	II	tt	11	-OCH2-COOCH2C6H4NO2(m)	
37	n	11	tt .	-OCH ₂ -COOCH ₂ C ₆ H ₃ Cl ₂ (o,p)	0el
38	11	TT:	tt	-OCH ₂ -COOCH ₂ C ₆ H ₄ OC ₆ H ₅ (m)	
39	11	11	11	-OCH_COSC_H5	83–6
40	11	11	n	-OCH_COSC_H_9(n)	
41	11		11	$-OCH_2COSC_{10}H_{21}(n)$	

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Bsp. Nr	• R ₁	R ₂	A	R ₃	Fp. [°C]
42	CH_3	CH ₃	СНОН	-OCH_COSCH_CH=CH_	
43	n	í	17	-OCH_COSCH_C6H_	0e1
44	11	11	11	-OCH2COSC6H5	0e1
45	11	11	11	-OCH2CONH2	
46	11	11	11	-OCH2CONHC2H5	•
47	**	11	11	-och_conhch_ceh_	0el
48	11	11	11	-OCH_CONHC_H_	0el
49	11	11	11	-OCH2CONHC8H17(n)	
50	**	Ħ	-OCH-	-CH ₃	93–5
			ococ ₆ H ₅	3	
51	11	11	-OCH-	-CH_3	0e1
-			OCOC ₁₅ H ₃₁	(n)	
52	11	11	-OCH-	-CH ₃	0e1
-			OCOCH ₂ C ₆ H	.Cl.(0.p)	002
53	11	11	-OCH-	-CH_	 .
			OCOCH NH2	3	
54	11	11	-OCH-	-CH_C_H_	
			OCOCH_NH2	-CH ₂ C ₆ H ₅	
55	11	11	CHOH 2 2	-CH ₂ -COS-C ₆ H ₁₃ (n)	0el
56	**	11	**	-CH -COS-CH(n) 69_71
57	17	11	11	-CH ₂ -COS-C ₁₂ H ₂₅ (n -CH ₂ -CON(C ₂ H ₅) ₂ .	104-6
5 8	17	31	11	-CH ₂ -CON(C _B H ₁₇) ₂ (n) Oel
59	11	11	11	-CH ₂ -CONH-C ₆ H ₃ Cl ₂	
60	11	11	11		(0,0)
61	CF_	11	11	-0c2H4coc2H2	
62	C. H_	11	11	11	
63	275 CH.	11	· 11	-OC H COC H (n)	
64	CF CH 3 H 5 CH 3	**	11	-OC ₂ H ₄ COC ₄ H ₉ (n) -OCH_CONH	
65	2.5 CH_	11	11	-OCH2CONH2	•
66	"3	10	CH-CCCC6H5	-OCH COMEC *H (n)	
67	n	11	" 6'5	-OCH ₂ CONHC ₄ H ₉ (n)	

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Bsp.	Nr.	R ₁	R ₂	Α	R ₃	Fp. [°C]
68 69		CH ₃	CH ₃	снососн ₂ с ₆ н ₅	-OCH ₂ CONHOH	
70		11	11	II	-OCH2CONH-NH2	
71		31	11	СНОН	11	
72		11	11	n .	-OCH ₂ CO-N	0
73		11	11	. 44	11	
74		11	11	CHNH ₂	-OCH2HCOOC2H5	;
75		11	83	CHNHC ₂ H ₅	tt.	
76		11	Ħ	CHNHC2H5	-0CH2COOCH3	
77		11	11	"	-OCH2COOCH2C	^H 5
78		11	Ħ	CHOCH ₃	-OCH2COOCH3	
79		С ₂ Н ₅	11	11	"	
80		11	11	11	11	
81		11	11	CHOC ₂ H ₅	Ħ	
82		11	11	11	11	
87		11	11	CHOCH ₂ C ₆ H ₅	II	
84		CF ₃	11	11	**	
85		CH ₃	11	CHOC ₆ H ₄ Cl(o)	#1	
86		"	rt	n 0 4	11	
8		11	n.	CHOCON(CH ₃) ₂	-осн(сн ₃)со	OCH ₃
85		C ₂ H ₅	11	11	· 11	
89		C ₄ H ₉ (n) 11	11	11	
9))	CF ₃	11	Ħ	11	
9		OH	11	11	Ħ	
9		CH ₃	11	CHOCONHC ₆ H ₅	-OCH(CH ₃)C	000 ₂ H ₅
9		с ₂ н ₅	11	"	11	- /
		C ₄ H ₉ (r	1) "	11	11	
	5	CH ₃	-,	chococ ₆ H ₅	-0C(CH ₃)20	OOCH ₃
	6	CF ₃	11	ıı O O	-OCH(CH ₃)C	юс ₂ н ₅

Tabelle 1 ((Fortsetzung)
-------------	---------------

Bsp.				•	
Nr.	R ₁	R ₂	A	R ₃	Fp. [°C]
97	OH	CH ₃	CHOCOC ₆ H ₅	-OCH(CH3)COOC2F	
98	$C_AH_O(n)$	$C_4H_9(n)$	"	"	
99	CH ₃	CH ₃	CHOCOCH2CH=CH2	-OCH ₂ -COOC ₂ H ₅	
100	CF ₃	" .	11	SCH ₂ -COOCH ₃	
101	C ₄ H ₉ (n)	$C_AH_O(n)$	11	11	
102	C ₂ H ₅	CH ₃	11	11	
103	CH2-CH2-CN	11	CHOCON(CH ₃) ₂	-OCH(CH ₃)COOCE	I _z
104	11	11	CHOCOC ₆ H ₅	-OCH(CH ₃)COOC ₂	H _E
105	11	11	CHOCOCHCH=CH_	осн(сн ₃)соос/	H _O (n)
106	91	11		-OCH(CH3)COOC	
107	iı	11	11	-осн(сн ₃)соос	
108	^C 2 ^H 5	11	CHOCOC ₆ H ₅	"	, 4 2
109	CF ₃	11	11	**	
110	$C_4H_9(n)$	11	11	,,	
111	CH ₃	11	CHOCON(CH ₃) ₂	11	
112	c ₃ H ₇ (i)	11	11	11	
113	ול	C3H7(i)	11	11	
114	CH ₃	CH ₃	CHOCOC ₆ H ₅	OH	
115	11	11	"	SH	
116	**	**	11	OCH ₃	
117	11	11	11	∞_2 H ₅	
118	11	11	11	OCH ₂ -C ₆ H ₅	
119	11	11	11	$SCH_2-C_6H_5$	
120	11	11	11	OC6H4OC6H5(p)	•
121	11	11	n	OC6H4OC6H5(m)	
122	17	11	11	N(C ₂ H ₅) ₂	
123	11	11	iı	NH ₂	
124	11	17	11	NHC2H5	
125	11	•	CHOH	-OCH2COOCH2CO	000 ₂ H ₅
126	11	11	11	-0CH2COOC2H4-	•
127	11	11	11	-OCH ₂ -COOCH ₂ C ₆ H	_
128	11	11	**	-OCH2COOCH2C6H2	
129	11	**	11	-0-CH2COOCH2-0	
ر ــ .				2 2	4 9 /

B) Formulierungsbeispiele

5

- a) Ein Stäubemittel wird erhalten, indem man 10 Gewichtsteile Wirkstoff und 90 Gewichtsteile Talkum oder Interstoff mischt und in einer Schlagmühle zerkleinert.
- b) Ein in Wasser leicht dispergierbares, benetzbares Pulver wird erhalten, indem man 25 Gewichtsteile Wirkstoff, 64 Gewichtsteile kaolinhaltigen Quarz als Inertstoff,
 10 Gewichtsteile ligninsulfonsaures Kalium und 1 Gewichtsteil oleoylmethyltaurinsaures Natrium als Netzund Dispergiermittel mischt und in einer Stiftmühle mahlt.
- trat wird erhalten, indem man 20 Gewichtsteile Wirkstoff mit 6 Gewichtsteilen Alkylphenolpolyglykolether (Triton X 207), 3 Gewichtsteilen Isotridecanolpolyglykolether (8 AeO) und 71 Gewichtsteilen paraffinischem Mineralöl (Siedebereich z.B. ca. 255 bis über 377°C) mischt und in einer Reibkugelmühle auf eine Feinheit von unter 5 Mikron vermahlt.
- d) Ein emulgierbares Konzentrat wird erhalten aus 15 Ge-Wichtsteilen Wirkstoff, 75 Gewichtsteilen Cyclohexanon als Lösungsmittel und 10 Gewichtsteilen oxethyliertes Nonylphenyl (10 AeO) als Emulgator.
 - C) Biologische Beispiele

Beispiel 1

30

Samen bzw. Rhizomstücke von Ungräsern und Unkräutern wurden in sandiger Lehmerde in Plastiktöpfen (Ø 9 cm) ausgesät und unter guten Wachstumsbedingungen im Gewächshaus 3 - 5 Wochen angezogen. Anschließend wurden die als Spritzpulver oder wäßrige Lösungen formulierten erfindungsgemäßen Verbindungen in Form von wäßrigen Suspensionen bzw. versprühbaren Lösungen auf die oberirdischen Pflanzenteile gesprüht. Die verwendete Wassermenge entsprach dabei 600 - 800 1/ha.

5

Nach ca. 3 Wochen Standzeit im Gewächshaus unter optimalen Wachstumsbedingungen wurde die herbizide Wirkung visuell bonitiert.

10 In Tabelle 2 sind die Ergebnisse der Versuche mit den neuen erfindungsgemäßen Verbindungen zusammengestellt. Folgender Schlüssel wurde dabei benutzt:

O= keine Wirkung

15 1 = 0 - 20 % Wirkung

2= 20 - 40 % Wirkung

3 = 40 - 60 % Wirkung

4= 60 - 80 % Wirkung

5= 80 - 100 % Wirkung

20

Die in Tabelle 2 dargestellten Werte belegen klar die sehr gute herbizide Wirksamkeit der neuen Verbindungen gegen ein breites Spektrum wirtschaftlich wichtiger Schadpflanzen.

25 Abkürzungen zu Tabelle 2

SIA= Sinapis arvensis

CRS= Crysanthemum segctum

ECG= Echinochloa crus galli

30 LOM= Lolium multiflorum

ai= Aktivsubstanz.

Tabelle 2: Herbizide Wirkung der erfindungsgemäßen Verbindungen im Nachauflauf.

	Beispiel	Dosis	h	erbizide	Wirkung	
5		kg a.i./ha	SIA	CRS	ECG	LOM
	2	2,5	5	5	4	5
	1	2,5	5	5	4	5
10	5	2,5	5	4	5	5
	8	2,5	5	5	5	5
	9	2,5	5	4	5	5
	10	2,5	5	4	4	5
	11	2,5	5	5	5	5
15	12	2,5	5	5	5	5
	14	2,5	5	5	5	5
	. 15	2,5	5	3	3	4
	16	2,5	5	4	4	5
	17	2,5	5	3	2	4
20	18	2,5	5	5	5	5
	19	2,5	5	5	4	5
	20	2,5	4	1	1	1
	21	2,5	5	4	4	5
	22	2,5	3	1	1	1
25	23	2,5	5	. 5	4	5
	24	2,5	5	4	4	5
	25	2,5	5	4	5	5
	26	2,5	4	1	1	1
	27	2,5	5	5	5	5
30	28	2,5	5	4	4	5
•	29	2,5	5	4	. 3	3
	30	2,5	· 5	5	5	5
	31	2,5	4	4	4	5
	34	2,5	5	4	2	3
35	37	2,5	5	. 1	1	1
	38	2,5	5	3	· .2	2
	39	2,5	5	4	5	5

Tabelle 2: Fortsetzung

	Beispiel	Dosis	he	erbizide	Wirkung	
	Nr.	kg a.i./ha	SIA	CRS	ECG	LOM
5						
	43	2,5	4	4	4	4
	47	2,5	5	5	5	5
	48	2,5	5	4	4	5
	55	2,5	5	5	5	5
10	56	2,5	2	1	1	1
	57	2,5	4	5	5	5
	58	2,5	5	4	4	3
	59	2,5	5	5	5	5

PATENTANSPRÜCHE

1. Verbindungen der allgemeinen Formel I

$$\begin{array}{c|c}
R_1 & 0 & 0 \\
\parallel & \parallel & \parallel \\
R_2 & & & \\
\end{array}$$

worin

5

10

 R_1 und R_2 unabhängig voneinander (C_1-C_4)-Alkyl, OH, CF_3 oder Cyanethyl

A die Gruppen -co-, -choh, -chor6, -choconR₇R₈, -chnhR₉, oder -chocoR₁₀,

R₃ XCR₁₁R₁₂CXR₁₃, -X(C₁₃-C₁₈)-Alkyl, -X₁-C₁₇)-Alkyl-carbonyl(C₁-C₁₇)alkyl, Nitrobenzyloxy, einen Rest der Formel

15
$$-X-(C_1-C_{17})$$
alkylen-CO- R_4

sowie, falls A = -CHOCOR₁₀ auch -OH, -SH;

(C₁-C₁₂)-Alkoxy, (C₃-C₈)-Cycloalkoxy, (C₃-C₆)-Alkenyloxy, (C₃-C₆)-Alkinyloxy, Phenoxy oder Benzyloxy, wobei

die genannten Gruppen ihrerseits durch OH, Halogen,

CF₃, (C₁-C₄)-Alkyl oder (C₁-C₄)-Alkoxy substituiert sein
können;

(C₁-C₆)-Alkylthio, (C₃-C₈)-Cycloalkylthio, (C₃-C₆)Alkenylthio, (C₃-C₆)-Alkinylthio, Phenylthio oder Benzyl-

thio, wobei die genannten Gruppen ihrerseits durch Halogen, CF3, (C1-C4)-Alkyl oder (C1-C4)-Alkoxy substituiert sein können;

Amino, Hydroxylamino;

 $(C_1-C_4)-\text{Alkylamino, } O-(C_1-C_4)-\text{Alkylhydroxylamino,}$ $Di-(C_1-C_4)-\text{alkylamino, Anilino, Phenyl-}(C_1-C_4)-\text{alkylamino, N-Phenyl-N-}(C_1-C_4)-\text{alkylamino, N-Phenyl-N-}(C_1-C_4)-\text{alkylamino, N-Phenyl-N-}(C_3-C_6)-\text{alkenylamino oder N-Phenyl-N-}(C_3-C_6)-\text{alkinylamino, wobei die genannten Gruppen ihrerseits durch OH, Halogen, } (C_1-C_4)-\text{Alkyl oder } (C_1-C_4)-\text{Alkoxy substituiert sein können;}$

Hydrazino, $B-(C_1-C_4)$ -Alkylhydrazino, $B,B-Di-(C_1-C_4)$ -alkylhydrazino, Piperidino, Pyrrolidino, Morpholino, 2,6-Dimethylmorpholino oder einen Rest der Formel

 R_4 H, OH, SH, Halogen, (C_1-C_4) -Alkyl, (C_1-C_4) -Alkoxy, Allyloxy, Propargyloxy, Phenoxy, Benzyloxy, Formyl, CF_3 , NO_2 , $Di-(C_1-C_4)$ -alkoxymethyl, $Di-(C_1-C_4)$ -alkylthiomethyl oder (C_1-C_4) Alkoxycarbonyl,

 R_5 H, Halogen, (C_1-C_4) -Alkoxy oder NO_2 ,

- 15 R₆ (C₁-C₁₂)-Alkyl, Benzyl, Phenyl, Halogenbenzyl, Halogenphenyl, Allyl, Propargyl, CF₃ oder Tetrahydropyranyl;
 - R₇, R₈ unabhängig voneinander H; (C₁-C₁₂)-Alkyl, (C₃-C₈)-Cycloalkyl, (C₃-C₆)-Alkenyl, (C₃-C₆)-Alkinyl, Phenyl,
 Benzyl, Benzoyl, Phenoxysulfonyl, (C₁-C₁₂)-Alkylsulfonyl,
- (c_3-c_6)-Alkenylsulfonyl oder Phenylsulfonyl, wobei die genannten Gruppen ihrerseits durch Halogen, c_5 , c_7 , c_1-c_4)-Alkoxy oder c_1-c_4 -Alkoxycarbonyl substituiert sein können,
- R₉ Wasserstoff, (C_1-C_6) -Alkyl, (C_3-C_6) -Alkenyl, (C_3-C_6) Alkinyl, (C_1-C_4) -Acyl, Halogen- (C_1-C_4) -acyl oder Benzoyl,
 - R_{10} (C₁-C₁₈)-Alkyl, (C₃-C₆)-Cycloalkyl, Allyl, Propargyl, Phenyl, Benzyl, Mono- oder Dihalogenbenzyl, Aminomethyl,
 - R_{11} , R_{12} unabhängig voneinander H, (C_1-C_4) -Alkyl, (C_1-C_4) -Alkoxy, Phenyl oder Benzyl,
- 30 R₁₃ OH, SH;

 (C₁-C₁₈)-Alkoxy, (C₃-C₈)-Cycloalkoxy, (C₃-C₁₈)Alkenyloxy, (C₃-C₆)-Alkinyloxy, Phenoxy oder Benzyloxy,
 wobei die genannten Gruppen ihrerseits durch OH, Halogen, CF₃, NO₂, (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy oder
 Phenyloxy substituiert sein können;

HOE 85/F 056

 (C_1-C_4) Alkoxycarbonyl- (C_1-C_4) alkoxy, (C_1-C_4) Alkoxy-carbonyl-benzyloxy, Benzyloxycarbonyl-benzyloxy; Methylthio- (C_1-C_4) -alkyl, Methylsulfinyl- (C_1-C_4) -alkyl, Methylsulfonyl- (C_1-C_4) -alkyl; (C_1-C_{18}) -Alkylthio, (C_3-C_8) -Cycloalkylthio, (C_3-C_{18}) -Alkenylthio, (C_3-C_6) -Alkinylthio, Phenylthio oder Benzylthio, wobei die genannten Gruppen ihrerseits durch Halogen, CF_3 , (C_1-C_4) -Alkyl oder (C_1-C_4) -Alkoxy substituiert sein können;

Amino, Hydroxylamino;

(C₁-C₄)Alkylamino, O-(C₁-C₄)-Alkylhydroxylamino,
Di-(C₁-C₁₀)-Alkylamino, Anilino, Phenyl-(C₁-C₄)alkyl)amino, Di[phenyl-(C₁-C₄)-alky]amino, N-Phenyl-N-(C₁-C₄)alkylamino, N-PhenylN-(C₃-C₆)-alkenylamino- oder

N-Phenyl-N-(C₃-C₆)-alkinylamino, wobei die genannten
Gruppen ihrerseits durch OH, Halogen, (C₁-C₄)-Alkyl
oder (C₁-C₄)-Alkoxy substituiert sein können;
Hydrazino, β-(C₁-C₄)-Alkyl-hydrazino, β,β-Di-(C₁-C₄)alkylhydrazino, Piperidino, Pyrrolidino, Morpholino,
2,6-Dimethylmorpholino oder einen Rest der Formel

$$-O-N=C \xrightarrow{\text{Alkyl}(C_1-C_4)} \text{Alkyl}(C_1-C_4)$$

25

5

X O oder S bedeuten sowie deren Salze mit Basen oder Säuren.

- 2. Verbindungen der Formel I gemäß Anspruch 1, worin 30 R_1 und R_2 CH_3 oder C_2H_5 , A = CHOH, R_3 die Reste $-OCH_2COR_{13}$ oder Nitrobenzyloxy bedeuten und R_{13} die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen hat.
- 3. Verbindungen gemäß Anspruch 2, worin R_1 und R_2 Methyl, 35 A CHOH und R_{13} (C_1-C_{18})Alkoxy, Allyloxy, Propinyloxy,

 (C_1-C_4) Halogenalkoxy, (C_1-C_4) Alkoxycarbonyl- (C_1-C_4) alkoxy, Benzyloxy, (C_1-C_4) Alkoxycarbonyl-benzyloxy, Benzyloxycarbonyl-benzyloxy, (C_1-C_4) Alkylthio, (C_1-C_4) Alkylamino, Anilino oder Benzylamino bedeuten.

5

- 4. Herbizide und wachstumsregulierende Mittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an einer Verbindung gemäß Anspruch 1, 2 oder 3.
- 10 5. Verfahren zur Bekämpfung unerwünschten Pflanzenwuchses, dadurch gekennzeichnet, daß man auf die Pflanzen bzw. die zu behandelnden Flächen eine wirksame Menge einer Verbindung gemäß Anspruch 1, 2 oder 3 aufbringt.
- 15 6. Verfahren zur Wachstumsregulierung bei Nutzpflanzen, dadurch gekennzeichnet, daß man auf die Pflanzen eine wirksame Menge einer Verbindung gemäß Anspruch 1, 2 oder 3 aufbringt.



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

86 10 3889 EP

		GE DOKUMENTE s mit Angabe, soweit erforderlich.	Betrifft	KLASSIFIKAT	ION DER
Kategorie	Kennzeichnung des Dokument der maßge	Anspruch			
D,X	DE-A-3 238 958 (F * Insgesamt *	HOECHST AG)	1-6	C 07 F C 07 F C 07 F A 01 N	9/30 9/65
Y	DE-A-2 111 672 (I * Seiten 2,3; Ansp	BASF) prüche *	1,4-6		
D,Y	JP-A-54 089 027 (IINDUSTRIES) * Insgesamt *	NISSAN CHEMICAL	1,4-6	·	
-		_		·	
	·				
				RECHERO SACHGEBIET	
				C 07 F	9/00
			·		
	*				
				ļ	•
D	er vorliegende Recherchenbericht wurd	le für alle Patentansprüche erstellt.			•
-	Recherchenort DEN HAAG	Abschlußdatum der Recherch 09-06-1986	BESL	IER L.M.	

1503

X: von besonderer Bedeutung allein betrachtet
Y: von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie
A: technologischer Hintergrund
O: nichtschriftliche Offenbarung
P: Zwischenliteratur
T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze

D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument

&: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument

This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

□ BLACK BORDERS
□ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
□ FADED TEXT OR DRAWING
□ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
□ SKEWED/SLANTED IMAGES
□ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
□ GRAY SCALE DOCUMENTS
□ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
□ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

☐ OTHER:

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.